

中華民國經濟部智慧財產局

INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE  
MINISTRY OF ECONOMIC AFFAIRS  
REPUBLIC OF CHINA

茲證明所附文件，係本局存檔中原申請案的副本，正確無訛，  
其申請資料如下：

This is to certify that annexed is a true copy from the records of this  
office of the application as originally filed which is identified hereunder:

申 請 日：西元 2002 年 11 月 08 日  
Application Date

申 請 案 號：091132930  
Application No.

申 請 人：財團法人工業技術研究院  
Applicant(s)

局 長  
Director General

蔡 練 生

發文日期：西元 2003 年 1 月 15 日  
Issue Date

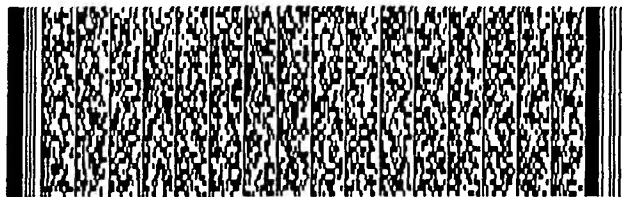
發文字號：09220035330  
Serial No.

申請日期： 91.11.5	案號： 91/32930
類別：	

(以上各欄由本局填註)

## 發明專利說明書

一、 發明名稱	中 文	具有高介電常數及低介電損耗之介電材料組成物
	英 文	Dielectric material compositions with high dielectric constant and low dielectric loss
二、 發明人	姓 名 (中文)	1. 陳麗梅 2. 王朝仁 3. 余建賢 4. 林仁博
	姓 名 (英文)	1. Li-Mei Chen 2. Chao-Jen Wang 3. Chien-Hsien Yu 4. Jen-Po Lin
	國 籍	1. 中華民國 2. 中華民國 3. 中華民國 4. 中華民國
	住、居所	1. 新竹市武陵路171號11-2樓 2. 高雄縣湖內鄉中正路一段205巷18號 3. 苗栗縣公館鄉館東村189號 4. 屏東縣東港鎮嘉蓮里89之4號
三、 申請人	姓 名 (名稱) (中文)	1. 財團法人工業技術研究院
	姓 名 (名稱) (英文)	1. INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE
	國 籍	1. 中華民國
	住、居所 (事務所)	1. 新竹縣竹東鎮中興路四段一九五號
	代表人 姓 名 (中文)	1. 翁政義
	代表人 姓 名 (英文)	1. WENG, CHENG-I



四、中文發明摘要 (發明之名稱：具有高介電常數及低介電損耗之介電材料組成物)

本發明有關一種新穎的具有高介電常數與低介電損耗之介電材料組成物，其包含以一般式  $Ba_{1-x}M^1_xTi_{1-y}M^2_yO_m$  表示之具有鈣鈦礦結構之四元金屬氧化物。

英文發明摘要 (發明之名稱：Dielectric material compositions with high dielectric constant and low dielectric loss)

The present invention discloses a new dielectric material composition with high dielectric constant and low dielectric loss, which includes four-metal oxide having a perovskite structure and represented by a general formula,  $Ba_{1-x}M^1_xTi_{1-y}M^2_yO_m$ .



本案已向

國(地區)申請專利

申請日期

案號

主張優先權

無

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

無

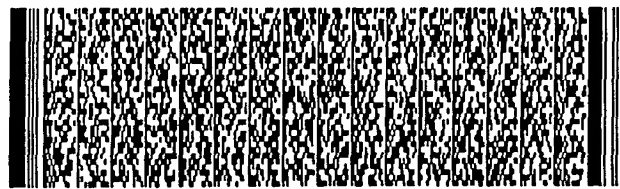
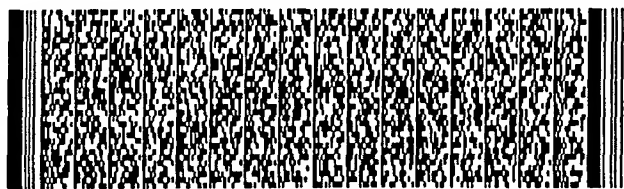
## 五、發明說明 (1)

### 【發明領域】

本發明有關一種新穎的具有高介電常數及低介電損耗之介電材料組成物，包含以一般式 $Ba_{1-x}M^1_xTi_{1-y}M^2_yO_m$ 表示之鈣鈦礦結構物。本發明之介電材料組成物可應用為高介電塊材或高介電薄膜。

### 【發明背景】

介電薄膜廣泛用於電子元件如動態記憶體與鐵電記憶體；此外，高介電塊材及高介電薄膜也可用於微波通訊中的變頻濾波器、相移器、可變電容器、具高品質係數之可調式諧振器等。由於未來的元件整合趨勢中除了元件縮小之外，高頻化也是明確的趨勢；因此元件同時兼顧單位面積高電容且在高頻操作下仍能保有高品質係數(Q值)與可調變特性是相當重要的。大部分關於此一應用需求的材料討論侷限在 $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ (BST)，此乃由於這類材料易同時具有高介電常數與低介電損失(高Q值)。BST為具有鈣鈦礦結構的介電材料， $BaTiO_3$ 的居禮溫度在 $SrTiO_3$ 的介入下由 $130^\circ C$ 往室溫偏移，比例為 $Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$ ，因此在應用溫度範圍附近具有最大介電常數；室溫時，單晶 $SrTiO_3$ 具有非常低的損耗( $\tan \delta < 10^{-4}$ )與低的介電常數；相對地， $BaTiO_3$ 則有相當高的介電常數與介電損耗。將兩者混合後，可兼取所長，得到同時具有高介電常數與低介電損耗之性質。過去的研究多偏重於記憶元件且量測頻率多在一至數個MHz，對於GHz頻率之研究討論較少，文獻上記載 $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ 組成物當x分別為0、0.44、0.38、1時，其塊



## 五、發明說明 (2)

材在20℃與1GHz的頻率下所量測之介電常數與介電損耗分別為 $\epsilon_r = 300$ 、760、990、230， $\tan \delta = 0.5$ 、0.02、0.04、0.02，介電損耗仍然有改善的空間。鑒於未來元件多在數個GHz頻率下操作，同時因為元件微縮所造成的溫度升高使得材料要求異於以往，因此有必要對於BST引進其他元素來改良其電氣與頻率特性。

本發明人即針對既有材料之缺點，研發出一種具有高介電常數與低介電損耗之介電材料組成物。介電材料之關鍵特性如介電常數與介電損耗等特性常常隨著溫度，頻率等改變，應用時可供操作的範圍也隨之改變。此外，往往提昇其中一種性質(如介電常數)卻使得其他性質(如低損耗)反而降低。調整兼具高介電常數與低介電損耗等性質將可使應用操作條件的範圍(峰值)增廣，對於未來的GHz高頻及Gbit元件相當重要。因此，本發明人致力研究利用組成，結構的調整獲得本發明之兼具高介電且低損耗之介電材料組成物。

### 【先前技藝】

美國專利第6,146,907號揭示一種形成具有一般式 $(\text{Ba}_x\text{Sr}_y\text{Ca}_{1-x-y})\text{TiO}_3$ 之介電薄膜。美國專利第6,277,436號提及做為介電材料之含有至少60原子%之鈦之金屬鈦酸薄膜、 $(\text{Zr}, \text{Sn})\text{TiO}_4$ 、 $\text{Zr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{TiO}_4$ 、及 $(\text{Ba}_x\text{Sr}_y\text{Ti}_{1-x-y})$ 氧化物。上述文獻與本發明之 $\text{Ba}_{1-x}\text{M}^1_x\text{Ti}_{1-y}\text{M}^2_y\text{O}_m$ 四元金屬氧化物並不相同。

### 【發明概述】



### 五、發明說明 (3)

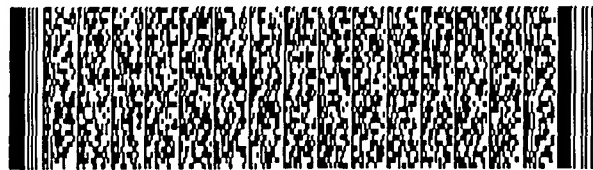
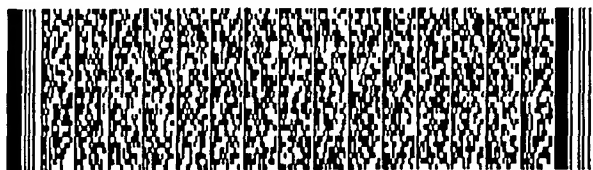
本發明的目的為提供一種新穎的具有高介電常數與低介電損耗之介電材料組成物。

本發明之介電材料組成物所包含之金屬氧化物為將BSTO三元金屬氧化物拓展為四元及以上之金屬氧化物，形成 $BM^1TM^2O$ 組成結構所得，此係獨特創新之處。所得之介電材料組成物適用於Gbit級記憶元件、增層結構中的內藏電容元件、高頻元件用可變電容等應用，兼具高介電常數且低損耗之組成物。

本發明之介電材料組成物在應用時可以陶瓷塊材方式或薄膜方式應用。

#### 【發明詳細說明】

本發明之具有高介電常數與低介電損耗之介電材料組成物，包括具有一般式 $Ba_{1-x}M^1_xTi_{1-y}M^2_yO_m$ 之金屬氧化物。該金屬氧化物係主要依BaSrTiO氧化物的組成結構調整而得。依據變價理論與電中性原則，其中 $M^1$ 可為擇自元素週期表第IA族、第IIA族、鐳系(lanthenide series)、Zn、Bi、及Sn所組成之群之金屬，其中又以Mg、La、及Sr較佳，最佳為Sr與La； $M^2$ 可為擇自Ta、Zr、Ce、Nb、Co、及Hf所組成之群之金屬，其中又以Ta、Zr、及Hf較佳，最佳為Ta或Zr。La、Nb價數為3；Zn價數為2；Bi可能價數為3及5；Sn可能價數為2及4；Ta價數為5；Zr、Hf價數為4；Ce可能價數為3及4；Co可能價數為2及3。x為在0與1之間(含)之數字，較佳為在0與0.5之間之數字。y為在0與1之間(含)之數字，較佳為在0與0.5之間之數字。依照 $M^1$ 與 $M^2$

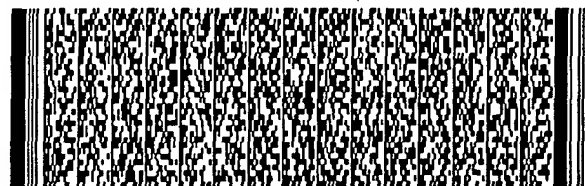
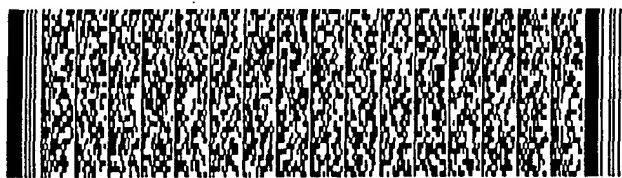




#### 五、發明說明 (4)

價數及電中性原則可推得 $m$ 之值，滿足 $2(1-x)+v^1x+4(1-y)+v^2y-2m=0$ ，其中 $v^1$ 為 $M^1$ 金屬之價數，及 $v^2$ 為 $M^2$ 金屬之價數。

如何兼顧在相變點附近的介電特性是本發明主要的特色，尤其在該點附近介電損耗機制包括結構內部摩擦力損耗、結構扭曲損耗、缺陷極化損耗、電域的變位損耗，及不同機制間的交互作用。導入不同價態的金屬原子旨在改變結構中的氧缺位，文獻中發現極化疲勞和漏電流與薄膜/電極間或薄膜內部的氧缺位累積有相當大的關係，此外，氧缺位也會造成局部結構的扭曲與破壞，使薄膜內部累積電荷，進而影響介電特性。另外，由於取代中心位置與角落位置的金屬離子半徑與原有結構有差異，也會造成結構的扭曲，間接影響相關的性質。當加入小於原有結構中的金屬離子價態的其他金屬離子時所形成的多元金屬氧化物稱為受體型(acceptor type)，所造成的氧缺位缺陷即使在居禮溫度以下也相當容易擴散，而此一氧缺陷與 $M^2$ 形成的缺陷極化會影響介電特性。當加入大於原有結構中的金屬離子價態的其他金屬離子時所形成的多元金屬氧化物稱為施體型(donor type)，此時結構中將具有較多的金屬原子缺位，所形成的缺陷極化也會影響介電特性。金屬原子缺位的移動較氧缺位的移動來的不易，因此對介電特性所造成的影響也不同。本發明即利用上述觀念，尋求四元金屬氧化物來改善介電特性， $M^1$ 的功用以調整介電常數(相變區間)為主， $M^2$ 則為調整介電損耗機制，當然，兩者



#### 五、發明說明 (5)

之間也會交互作用，必須求得一最佳的範圍。

本發明之具有高介電常數與低介電損耗之介電材料組成物所包含之金屬氧化物之實例為 $(\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Hf}_y)\text{O}_3$  (其中 $0 \leq x \leq 0.5$ ,  $0 \leq y \leq 0.5$ )、 $(\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$  (其中 $0 \leq x \leq 0.5$ ,  $0 \leq y \leq 0.5$ )、 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Ta}_y)\text{O}_3$  (其中 $0.3 \leq x \leq 0.5$ ,  $0 \leq y \leq 0.3$ )。

本發明之介電材料組成物具有高介電常數與低介電損耗之性質，其介電常數在高頻(GHz)下可為320以上，更佳為950以上，至高可到1000；及其低介電損耗範圍在高頻(GHz)下可為0.01以下，更佳為0.001以下，至低可到0.0005。

因此，本發明之具有高介電常數與低介電損耗之介電材料組成物非常適合使用於高頻化元件中。

本發明之具有高介電常數與低介電損耗之介電材料組成物所包含之金屬氧化物可由習知之固相反應方式或液相反應方式製得。

適合之固相反應方式可舉例有：共燒陶瓷法、磁控濺鍍、離子束鍍膜等。可使用之起始原料可為各單一元素的氧化物，例如， $\text{BaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 等的粉末或靶材；或是以相應之氟化物如 $\text{BaF}_2$ 、 $\text{SrF}_2$ 、 $\text{TiF}_4$ 的粉末或靶材；或單一成分的金屬靶材。後續煅燒是在充滿氧氣的環境下以形成氧化物。當以固相反應方式製作本發明之金屬氧化物時，製造成塊材形式所需之煅燒溫度可為900至1100℃，燒結



## 五、發明說明 (6)

溫度可為1200至1300℃。製造成薄膜形式所需製造溫度可為600至800℃。

適合之液相反應方式可舉例有：溶凝膠法、共沉法、噴霧法與水熱法。可使用之起始原料可為各單一元素的醇鹽、碳酸鹽、硝酸鹽、醋酸鹽、乙醯丙酮鹽與氯化物等，例如， $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 、醋酸鋇、醋酸鋇等。當以液相法製造本發明之金屬氧化物時，可進一步降低製造溫度到小於550℃。

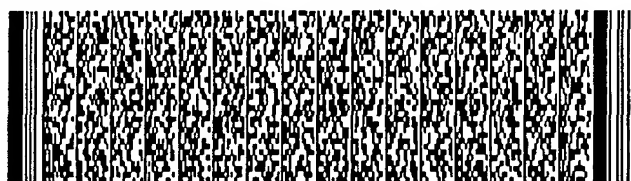
固相方式所需的製造溫度比較高，因為超過四個成分要形成均勻的組成結構需要充足的能量讓不同原子熱擴散；反之，以液相方式合成時，只需要選擇適當的前驅物，配合陣列型反應器，可以同時合成多成分分佈之材料，同時由於分子層級的混合較固相反應來得均勻，將使粉末及薄膜製備溫度降低。

為讓本發明之上述和其他目的、特徵、和優點能更明顯易懂，下文特舉出較佳實施例，作詳細說明如下：

### 【實施例】

實施例1：BSTT型四元金屬氧化物介電材料之製備

以離子束濺鍍系統進行薄膜狀之具有通式為 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Ta}_y)\text{O}_3$ ， $0.3 \leq x \leq 0.5$ ， $0 \leq y \leq 0.3$ 之金屬氧化物介電材料之製備。起始原料為單一成分的金屬靶材，離子束電流(Beam current)為40-60mA。選用基材為 $\text{LaAlO}_3$ ，隨後在氧氣氣氛下進行熱擴散退火處理，熱處理條件為400℃；之後送入通氧氣之爐管再進行退火處理；



#### 五、發明說明 (7)

最後再經大於1000℃熱處理結晶。於2.5GHz頻率下以介電量測儀量測所得之金屬氧化物薄膜之介電常數與介電損耗。對於BST系統而言， $x = 0.4$ 左右約為其相變化區間，其介電常數最高，但是介電損耗也最大，因此固定 $x = 0.4$ ，調整 $y$ 的比例來改善介電損耗。

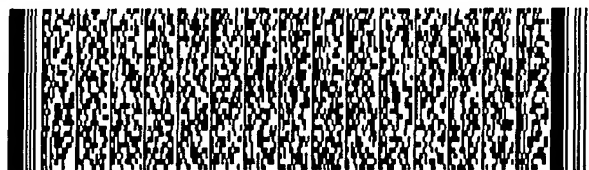
當 $y=0$ 時介電常數高達600，但是介電損耗也高達0.4，隨著 $y$ 的增加，介電常數逐漸降至約200，介電損耗則降為 $<0.001$ 。在 $y$ 約為0.02時恰為介電常數與介電損耗變化最劇烈的邊界處，該處的介電常數與介電損耗變化最大。

#### 實施例2：BLTF型四元金屬氧化物介電材料之製備

以離子束濺鍍系統進行薄膜狀之具有通式為 $(\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Hf}_y)\text{O}_3$ ， $0 \leq x, y \leq 0.5$ 之金屬氧化物介電材料之製備。起始原料為單一成分的金屬靶材，離子束電流為40-60 mA。選用基材為 $\text{LaAlO}_3$ ，隨後在氧氣氣氛下進行熱擴散退火處理，熱處理條件為400℃；之後送入通氧氣之爐管再進行退火處理；最後再經大於1000℃熱處理結晶。於2.5 GHz頻率下量測所得之金屬氧化物薄膜之介電常數與介電損耗。測得在 $0.03 < x < 0.35$ 及 $0.008 < y < 0.36$ 形成的矩形區間內介電常數均大於320，介電損耗小於0.01，區間內介電常數可高達650，介電損耗小於0.001。

#### 實施例3：BLTZ型四元金屬化合物介電材料之製備

以離子束濺鍍系統進行薄膜狀之具有通式為 $(\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$ ， $0 \leq x, y \leq 0.5$ 之金屬氧化物介電材料之製



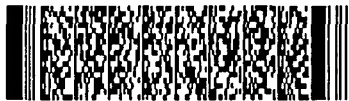
##### 五、發明說明 (8)

備。起始原料為單一成分的金屬靶材，離子束電流為40-60 mA。選用基材為 $\text{LaAlO}_3$ ，隨後在氧氣氣氛下進行熱擴散退火處理，熱處理條件為 $400^\circ\text{C}$ ；之後送入通氧氣之爐管再進行退火處理；最後再經大於 $1000^\circ\text{C}$ 的熱處理結晶。於2.5 GHz頻率下量測所得之金屬化合物薄膜之介電常數與介電損耗。測得在兩塊由 $(x, y)$ 座標定義的多邊形區間之高介電常數與低介電損耗，區間分別為 $[(0.01, 0.02), (0.01, 0.31), (0.15, 0.02), (0.1, 0.31)]$ 與 $[(0.32, 0), (0.5, 0), (0.5, 0.31)]$ ，其介電常數均大於530，介電損耗小於0.01。更佳的结果為介電常數可高達950，介電損耗小於0.005。

雖然本發明已以較佳實施例揭露如上，然其並非用以限定本發明，任何熟習此技藝者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作些許之更動與潤飾，因此本發明之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。



圖式簡單說明



## 六、申請專利範圍

1. 一種具有高介電常數與低介電損耗之介電材料組成物，包括具有下列一般式之金屬氧化物：

$Ba_{1-x}M^1_xTi_{1-y}M^2_yO_m$ ，其中 $M^1$ 為選自由元素週期表第IA族、第IIA族、鑷系元素、Zn、Bi、及Sn所組成之群之金屬， $M^2$ 為選自由Ta、Zr、Ce、Nb、Co、及Hf所組成之群之金屬， $x$ 為在0與1之間(含)之數， $y$ 為在0與1之間(含)之數。

2. 如申請專利範圍第1項所述之具有高介電常數與低介電損耗之介電材料組成物，其中 $M^1$ 為Mg、La、或Sr。

3. 如申請專利範圍第1項所述之具有高介電常數與低介電損耗之介電材料組成物，其中 $M^1$ 為Sr、或La。

4. 如申請專利範圍第1項所述之具有高介電常數與低介電損耗之介電材料組成物，其中 $M^2$ 為Ta、Zr、或Hf。

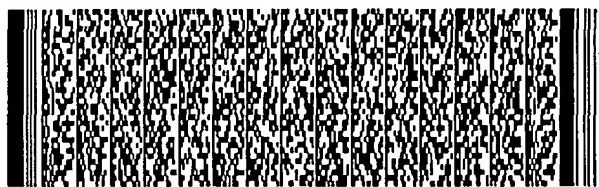
5. 如申請專利範圍第1項所述之具有高介電常數與低介電損耗之介電材料組成物，其中 $M^2$ 為Ta。

6. 如申請專利範圍第1項所述之具有高介電常數與低介電損耗之介電材料組成物，其中 $M^2$ 為Zr。

7. 如申請專利範圍第1項所述之具有高介電常數與低介電損耗之介電材料組成物，其中 $M^2$ 為Hf。

8. 如申請專利範圍第1項所述之具有高介電常數與低介電損耗之介電材料組成物，其中 $x$ 為在0與0.5之間(含)之數。

9. 如申請專利範圍第1項所述之具有高介電常數與低介電損耗之介電材料組成物，其中 $y$ 為在0與0.5之間(含)之數。



## 六、申請專利範圍

10. 如申請專利範圍第1項所述之具有高介電常數與低介電損耗之介電材料組成物，其中該金屬氧化物為  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Ta}_y)\text{O}_3$ ， $0.3 \leq x \leq 0.5$ ，及  $0 \leq y \leq 0.3$ 。

11. 如申請專利範圍第1項所述之具有高介電常數與低介電損耗之介電材料組成物，其中該金屬氧化物為  $(\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Hf}_y)\text{O}_3$ ， $0 \leq x \leq 0.5$ ，及  $0 \leq y \leq 0.5$ 。

12. 如申請專利範圍第1項所述之具有高介電常數與低介電損耗之介電材料組成物，其中該金屬氧化物為  $(\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$ ， $0 \leq x \leq 0.5$ ，及  $0 \leq y \leq 0.5$ 。

13. 如申請專利範圍第1項所述之具有高介電常數與低介電損耗之介電材料組成物，其係由固相方法所製得者。

14. 如申請專利範圍第1項所述之具有高介電常數與低介電損耗之介電材料組成物，其係由液相方法所製得者。

15. 如申請專利範圍第1項所述之具有高介電常數與低介電損耗之介電材料組成物，其係製成塊材形式者。

16. 如申請專利範圍第1項所述之具有高介電常數與低介電損耗之介電材料組成物，其係製成薄膜形式者。

17. 如申請專利範圍第1項所述之具有高介電常數與低介電損耗之介電材料組成物，其中該介電材料組成物之介電常數大於320及介電損耗小於0.01。

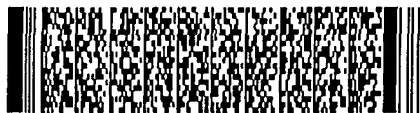
18. 如申請專利範圍第17項所述之具有高介電常數與



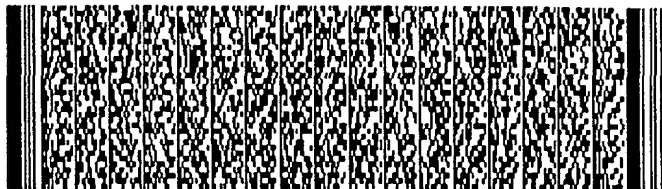


六、申請專利範圍

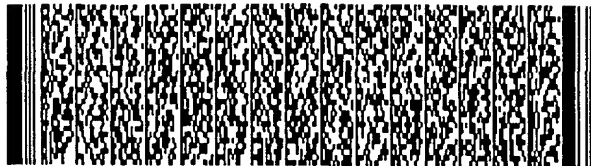
低介電損耗之介電材料組成物，其中該介電材料組成物之介電常數大於950及介電損耗小於0.001。



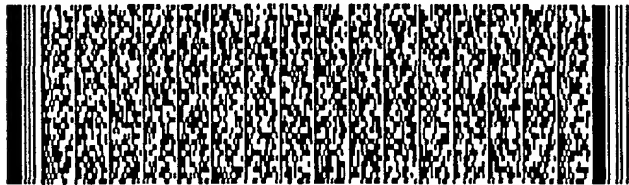
第 1/15 頁



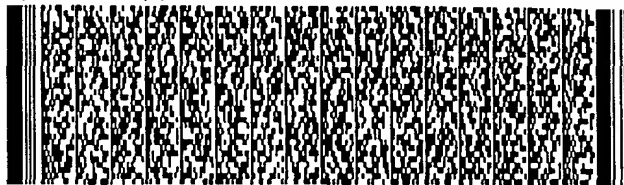
第 2/15 頁



第 4/15 頁



第 4/15 頁



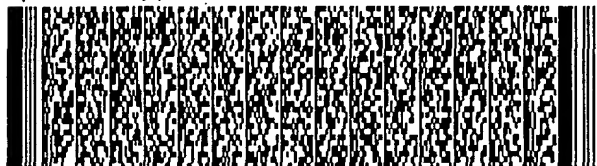
第 5/15 頁



第 5/15 頁



第 6/15 頁



第 6/15 頁



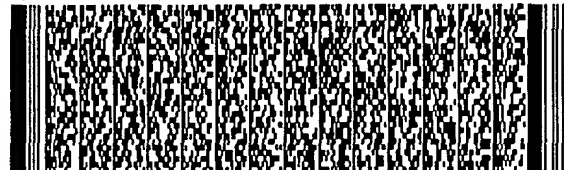
第 7/15 頁



第 7/15 頁



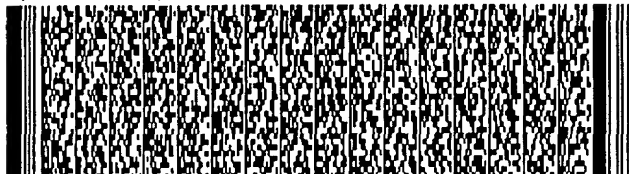
第 8/15 頁



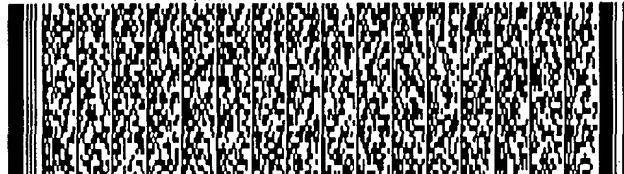
第 8/15 頁



第 9/15 頁



第 9/15 頁



第 10/15 頁



第 10/15 頁

